Ueber das elektromotorische Verhalten der Oxyde des Mangans.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der Hohen Philosophischen Fakultät

der

Vereinigten Friedrichs-Universität Halle-Wittenberg

vorgelegt von

ACAD. LANDBAT. BIBL.

Alfred Schumrick
aus **Gr.-Eicklingen** (Hannover).

Halle a. S.
Buchdruckerei Hohmann
1912.

Referent: Prof. Dr. Tubandt.

Meinen Eltern.

Inhaltsübersicht.

Seite

Einleitung 7

I. Reindarstellung von Mangani- und Mangandisulfat 8

II. Gleichgewichtspotentiale der Lösungen von Mangani-Manganosulfat und Mangandi-Manganisulfat.

a) Herstellung der erforderlichen Lösungen . . 10

b) Bestimmung der Löslichkeit von Mangani- und Manganosulfat und Gemischen beider in starker Schwefelsäure 13

c) Potentialmessungen 15

III. Potentiale von Braunsteinelektroden 26

Einleitung.

Verbindungen des drei- und vierwertigen Mangans finden seit langem als vorzügliche Oxydationsmittel Verwendung[1], namentlich die Sulfate, das Manganisulfat und das Mangandisulfat, die als Zwischenprodukte bei der Reduktion der Permangansäure in stark schwefelsaurer Lösung auftreten, leisten bei zahlreichen organischen Oxydationen ausgezeichnete Dienste. Quantitative Messungen der Oxydationspotentiale von Salzen höherwertigen Mangans sind bisher kaum versucht worden. Die Messungen von Peters, welcher versuchte, das Potential der Lösungen, die er beim Uebergießen von Braunstein mit konzentrierter Salzsäure erhielt, zu ermitteln, haben nur qualitative Bedeutung; es ist ihm nicht gelungen, konstante Potentialwerte zu beobachten. Die Lösungen sind zu leicht zersetzlich, um mit ihnen exakte Messungen durchführen zu können. Dagegen sind die Sulfate des drei- und vierwertigen Mangans wohl charakterisiert und lassen sich, wie unten auch ausführlicher gezeigt werden wird, ersteres, das Manganisulfat, in krystallisierter Form, letzteres, das Mangandisulfat, in Lösung leicht rein darstellen; sie besitzen in stark schwefelsauren Lösungen auch eine ausreichende Haltbarkeit, um die exakte Messung ihrer Oxydationspotentiale sowie genaue chemische Analysen zu ermöglichen. Da die Kenntnis dieser Werte auch hinsichtlich ihrer Beziehung zum Braunsteinpotential von Interesse ist, habe ich eine Reihe solcher Messungen ausgeführt; ihre Resultate sind im folgenden wiedergegeben.

---

[1] C. F. Boehringer u. Söhne D. R P. 117129 (1899); W. Lang, Chem. Ind. 1904, 454; H. Merzbach u. J F Smith, Z. f. Elektroch. VII, 455 (1901); K. Puls, Chem. Ztg. XXV, 263 (1901).

I. Reindarstellung von Manganisulfat und Mangandisulfat.

Manganisulfat kommt in zwei Formen vor: als wasserfreies, neutrales Salz $Mn_2(SO_4)_3$, das ein grünes, amorphes Pulver bildet, und als saures Salz $Mn_2(SO_4)_3 . H_2SO_4 . 8H_2O$[1], das in roten Krystallen auftritt[2].

Die Bildung von Manganisulfat durch Elektrolyse ist zuerst von Elbs[3] beobachtet worden. Man kann es, wie Tubandt und Goerbig[4] gefunden haben, in beliebig großer Menge in reiner, fester Form darstellen, indem man Manganosulfat in starker, mindestens 8 molarer, Schwefelsäure aufschlemmt und an platinierten Platinanoden bei gewöhnlicher Temperatur der Elektrolyse unterwirft. Glatte Platinanoden führen zur Entstehung von Perschwefelsäure, deren Zersetzungsprodukte das gebildete Manganisalz wieder zerstören. Die Bildung von Perschwefelsäure läßt sich zwar bei Anwendung höherer Temperatur vermeiden; man erhält dann aber kein reines Produkt, sondern durch basisches Salz verunreinigtes Manganisulfat bezw. auch ausschließlich basisches Salz[5].

Auch durch Oxydation mit Ozon läßt sich nach Tubandt und Goerbig das saure Manganisulfat aus einer stark schwefel-

---

[1] Fremy: Compt. rend. 82, 475, 1231.

[2] Die Existenz eines von Franke (s. Journal für prakt. Ch [2] Bd. 36, 251 [1887]) beschriebenen Tetrahydrates erscheint nicht ganz sicher.

[3] Zeitschr. f. Elektroch. VII, 260 (1900).

[4] Dissertation F. Goerbig, Halle a. S. 1911.

[5] Ein basisches Sulfat von der Zusammensetzung $Mn_2O . (SO_4)_2 . H_2O$ ist von Tubandt und Goerbig isoliert worden.

sauren Lösung von Manganosulfat in reiner, krystallisierter Form gewinnen.

Die Existenz eines Sulfates des vierwertigen Mangans wird seit langem angenommen. Die ersten Angaben darüber finden sich bei Fremy[1]. Nach ihm ist das Salz in den gelbbraunen Lösungen enthalten, die bei der freiwilligen Zersetzung des Permanganates in starker Schwefelsäure entstehen. Ausführlicher beschäftigt sich in neuerer Zeit ein Patent[2] der Badischen Anilin- und Sodafabrik mit diesem Salze, nach welchem man es, auch in fester Form, erhalten kann durch Oxydation von Manganosulfat in starker Schwefelsäure mit einem kräftigen Oxydationsmittel, wie Kaliumpermanganat oder Bleisuperoxyd, durch Reduktion von Permanganat bei Gegenwart starker Schwefelsäure und endlich auch durch elektrolytische Oxydation von Manganosulfatlösungen in starker Schwefelsäure über das Manganisulfat hinaus. Eingehende Untersuchungen von Tubandt und Goerbig lassen aber keinen Zweifel daran, daß man auf diesen verschiedenen Wegen kein reines festes Produkt erhält, auch dann nicht, wenn man die Elektrolyse bei niedriger Temperatur an platinierten Platinelektroden durchführt. Weiter fanden sie, daß man auch mit Hilfe von Ozon Manganisulfat zu Mangandisulfat oxydieren kann; aber auch auf diesem Wege ist eine Isolation des festen Salzes nicht gelungen. Der Grund dafür liegt neben der sehr hohen Löslichkeit des Mangandisulfates in starker Schwefelsäure wesentlich in seiner Leichtzersetzlichkeit, die sehr viel größer ist, als ältere Angaben vermuten lassen. Bei längerem Stehen geht schließlich alles Disulfat in Manganisulfat über. Auch meine im Anschluß an obige Versuche unternommenen Bemühungen, elektrolytisch wie rein chemisch festes Mangandisulfat darzustellen, waren vergeblich. Es ist mir sogar niemals, auf keinem der verschiedenen Wege, gelungen, von Mangano- bezw. Manganisulfat aus zu Lösungen zu gelangen,

---

[1] Compt. rend. 82, 475, 1231.
[2] D R. P. Nr. 163813; Kl. 12n.

die wirklich alles Mangan als Disulfat enthielten. Die Zersetzung des Mangandisulfates nach der Gleichung

$$2\,Mn(SO_4)_2 + H_2O = Mn_2(SO_4)_3 + H_2SO_4 + O$$

erfolgt bei konzentrierteren Lösungen so rasch, daß man gewöhnlich nur etwa 90 % des Mangans als Disulfat darin findet. Bei der elektrolytischen Darstellung an glatten Platin- oder Blei- oder Bleisuperoxydelektroden beschleunigt die höhere Temperatur, die dabei angewandt werden muß, um die Bildung von Nebenprodukten zu vermeiden, die Zersetzung außerordentlich stark. Eine in bezug auf den Mangangehalt 98 %ige Lösung von Mangandisulfat (hergestellt durch Auflösen von Kaliumpermanganat in starker Schwefelsäure [s. u.]) enthielt nach zweistündigem Erwärmen auf 60° nur noch 61 % des Mangans als Disulfat. Durch platinierte Platinelektroden, die ein Arbeiten bei niederer Temperatur gestatten, wird die Zersetzung katalytisch stark beschleunigt.

Vielleicht wäre es möglich mit hochprozentigem Ozon, bei dem diese die Zerstörung fördernden Einflüsse fortfallen, eine vollständige Oxydation herbeizuführen, — das von mir benutzte Ozon war nur etwa 7 %ig. Lösungen, die alles Mangan in vierwertiger Form enthielten, gewann ich nur durch die freiwillige Zersetzung von Permanganat in starker Schwefelsäure. Wenn auch diese Lösungen sich rasch zersetzen, so sind sie doch haltbar genug, um damit die Messung des Oxydationspotentiales mit einiger Sicherheit durchzuführen.

II. Gleichgewichtspotentiale der Lösungen von Mangani-Manganosulfat und Mangandi-Manganisulfat.

a) Herstellung der erforderlichen Lösungen.

Für die Potentialmessungen wurden die Lösungen mit verschiedenen Verhältnissen Mangani- zu Manganosulfat und Mangandi- zu Manganisulfat aus Lösungen von Manganosulfat in Schwefelsäure bestimmter Konzentration entweder

durch Elektrolyse an platinierten Platinanoden bei gewöhnlicher Temperatur oder durch Oxydation mit Ozon gewonnen. Die Ozonmethode ist der elektrolytischen vorzuziehen, weil der Gesamtmangangehalt der Lösung bei der Oxydation unverändert bleibt und nicht für jedes Verhältnis neu ermittelt zu werden braucht. Das letztere gilt auch für die Schwefelsäurekonzentration, da die geringe Aenderung derselben durch Bindung von SO_4-Jonen bei der Oxydation des Manganosulfates zu Mangani- bzw. Mangandisulfat bei den hohen Konzentrationen der Schwefelsäure praktisch keine Rolle spielt.

Beides ist bei den elektrolytisch hergestellten Lösungen, in denen sowohl die Konzentration der Schwefelsäure, wie auch der Mangangehalt gegenüber der Ausgangslösung eine Aenderung erfährt, erforderlich. Um eine bestimmte Schwefelsäurekonzentration zu haben, mußte man daher zunächst den Säuregehalt der Anodenflüssigkeit durch Titration feststellen und diese dann durch Zusatz einer berechneten Menge stärkerer oder schwächerer Schwefelsäure auf die gewünschte Konzentration bringen.

Anderseits bietet das elektrolytische Verfahren, wenigstens für die Herstellung von Mangandisulfatlösungen, den Vorteil, daß man schneller zu Lösungen mit hohem Mangandisulfatgehalt gelangt, da die Oxydation mit Ozon in der Konzentration, wie es mir zur Verfügung stand, ziemlich langsam verläuft.

Zur Herstellung von Manganisulfatlösungen wird man natürlich auch von dem festen Satz ausgehen können, das sich ja vollkommen rein darstellen läßt. Ich habe jedoch die Beobachtung gemacht, daß das Manganisulfat nach der Auflösung, offenbar infolge eines Gehaltes der Schwefelsäure an organischer Substanz, teilweise reduziert war. Zu 100%igen Manganisulfatlösungen könnte man daher auch nur durch nachträgliche Oxydation der durch Auflösen von festem Salz erhaltenen Lösungen gelangen.

Die verschiedenen Verhältnisse $Mn_2(SO_4)_3/MnSO_4$ und $Mn(SO_4)_2/Mn_2SO_4)_3$ wurden entweder durch schrittweise Oxydation

hergestellt und durch Analyse genau bestimmt, oder es wurden Lösungen mit gleichem Mangandi- bzw. Manganisulfatgehalt mit Manganosulfatlösungen gleicher Mangankonzentration in den gewünschten Verhältnissen gemischt. Auch die so gewonnenen Lösungen wurden stets noch einmal auf den Gehalt an höherwertigem Mangan analysiert. Alle Analysen wurden direkt nach der Messung der Potentiale ausgeführt.

Zur Bestimmung des Mangangehaltes der Lösungen wurde zuerst die titrimetrische Methode von Volhard in der Modifikation von Fischer versucht. Die der Methode anhaftende Unsicherheit wurde jedoch durch den hohen Schwefelsäuregehalt der Lösungen derartig vermehrt, daß ich keine übereinstimmenden Werte erhalten konnte. Infolgedessen habe ich von dieser Methode abgesehen und das Mangan gewichtsanalytisch als Manganosulfat oder Manganpyrophosphat bestimmt. Zur Bestimmung des Mangans als Manganosulfat wurde ein bestimmtes Volumen der Lösung direkt in einer Platinschale eingedampft oder besser zunächst mittels Brom oder Wasserstoffsuperoxyd und einem Ueberschuß Ammoniak gefällt, der abfiltrierte Niederschlag mit Wasserstoffsuperoxyd und einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure wieder gelöst und diese Lösung bis zur Gewichtskonstanz in einer Platinschale eingedampft. Zur Bestimmung als Pyrophosphat wurde das Mangan nach eventueller Reduktion mittels Ammoniumphosphat und Ammoniak als Manganammoniumphosphat gefällt und der abfiltrierte Niederschlag im Porzellantiegel durch Glühen in Manganpyrophosphat übergeführt. Es wurden stets Kontrollanalysen ausgeführt und nach beiden Methoden gut übereinstimmende Resultate erhalten.

Den Oxydationswert von Mangandi- und Manganisulfatlösungen kann man direkt durch Titration mit Wasserstoffsuperoxyd ermitteln. Da jedoch der Farbumschlag nicht sehr scharf ist, so wurde ein bestimmtes Volumen der Lösung zu einer überschüssigen Menge ca. $\frac{1}{20}$ n Wasserstoffsuperoxydlösung gegeben und das überschüssige Wasserstoffsuperoxyd mit $\frac{1}{50}$ n Kaliumpermanganatlösung zurücktitriert. Zur Kon-

trolle wurde der Oxydationswert mit $\frac{1}{20}$ n Oxalsäurelösung ermittelt. Beide Methoden ergaben stets gut übereinstimmende Werte.

b) Bestimmung der Löslichkeit von Mangano- und Manganisulfat und von Gemischen beider in starker Schwefelsäure[1].

Die in verdünnter Schwefelsäure eintretende Hydrolyse von Mangani- und Mangandisulfat und die geringe Löslichkeit von Manganisulfat in starker Schwefelsäure machten es erforderlich, die Grenzen der Mangan- und Schwefelsäurekonzentrationen festzustellen, innerhalb deren möglichst sichere Messungen möglich sind. Auch war es von Interesse zu ermitteln, in welcher Weise sich Mangano- und Manganisulfat hinsichtlich

Tabelle I.

	Löslichkeit von Mangano- u. Manganisulfat				Löslichkeit von Manganisulfat bei Gegenwart v. Kaliumsulfat als Bodenkörper
	Beide Salze für sich allein als Bodenkörper		Beide Salze gleichzeitig als Bodenkörper		
	2-wertiges Mangan	3-wertiges Mangan	2-wertiges Mangan	3-wertiges Mangan	3-wertiges Mangan
In 1 Liter					
7 mol H_2SO_4	7,22 gr	Anfänglich: 8,63 gr nach Einstellung des Hydrolysengleichgewichtes: 7,20 gr			
8 mol H_2SO_4	4,00 gr	1,74 gr	4,00 gr	1,63 gr	0,64 gr
10 mol H_2SO_4	2,50 gr	0,26 gr	2,50 gr	0,26 gr	
12 mol H_2SO_4	2,10 gr	0,26 gr	2,10 gr	0,26 gr	

[1] Das Mangandisulfat konnte nicht auf seine Löslichkeit untersucht werden, da es rein in fester Form noch nicht gewonnen werden konnte.

ihrer Löslichkeit in starker Schwefelsäure beeinflussen. Die hierzu angestellten Schüttelversuche wurden bei 25° im Thermostaten ausgeführt. Die hierbei erhaltenen Resultate sind in Tabelle I angegeben.

Die Löslichkeit des Manganosulfates steigt kontinuierlich mit der Abnahme der Schwefelsäurekonzentration; durch die Gegenwart von Manganisulfat wird sie nicht beeinflußt. Sie ist in höheren Schwefelsäurekonzentrationen als 7 molarer größer, als die des Manganisulfates.

Das Manganisulfat wird bei 25° in 7 molarer Schwefelsäure bereits teilweise hydrolytisch gespalten. Seine Löslichkeit ist in 12 und 10 molarer Schwefelsäure gleich und steigt dann mit abnehmender Säurekonzentration sehr schnell; in 7 molarer Schwefelsäure ist sie vor Eintritt der Hydrolyse sogar größer als die des Manganosulfates, sinkt aber nach Eintritt derselben auf die Löslichkeit des Manganosulfates herab und bleibt dann konstant. Daß Manganisulfat vor Eintritt der Hydrolyse leichter löslich ist als Manganosulfat, hängt vielleicht mit der Aufspaltung des Komplexes in Mangano- und Mangandisulfat zusammen, welch letzteres erheblich leichter löslich ist als die beiden anderen Sulfate. Das aus dem Komplexe herausgetretene Disulfat ist es sodann, welches Hydrolyse erleidet. Zwischen den verschiedenen Reaktionsprodukten stellt sich ein Gleichgewicht ein. Dementsprechend geht umgekehrt Mangandioxyd bei Gegenwart von Manganosulfat in Schwefelsäure mittlerer Konzentration als Manganisulfat in Lösung. Bei dem beobachteten Gleichgewicht in 7 molarer Schwefelsäure betrug der Gehalt der Lösung an Manganosulfat 31,90% des Gesamtmangangehaltes. Durch Manganosulfat wird die Löslichkeit des Manganisulfates in 12 und 10 molarer Schwefelsäure nicht beeinflußt, in 8 molarer dagegen um etwa 7% erniedrigt. Der in der vierten Spalte angeführte Wert für die Löslichkeit von Manganisulfat bei Gegenwart von Kaliumsulfat als Bodenkörper zeigt, daß die Löslichkeit des Manganisulfates infolge Alaunbildung erheblich sinkt.

Die Schwefelsäurekonzentration, in der Mangandisulfat hydrolytisch gespalten wird, wurde in der Weise ermittelt, daß Kaliumpermanganat in Schwefelsäure verschiedener Konzentration gelöst und bei 25° der freiwilligen Zersetzung überlassen wurde. Auffälliger Weise blieben die Lösungen in 7 — und selbst noch in 6 molarer Schwefelsäure vollkommen klar; erst in 5 molarer Säure trat vollständige hydrolytische Spaltung in Braunstein und Schwefelsäure ein, während beim Manganisulfat, wie oben gezeigt wurde, bereits in 7 molarer Schwefelsäure die Hydrolysenprodukte teilweise abgeschieden werden. Wahrscheinlich hat man es hier nicht mehr mit Mangandisulfat, sondern mit kolloidalen Lösungen von Mangandioxyd zu tun. In sehr konzentrierter Schwefelsäure zersetzt sich Mangandisulfat sehr schnell in Manganisulfat und Sauerstoff, während Manganisulfat vollkommen beständig ist.

Nach diesen Untersuchungen erweist sich 8 molare Schwefelsäure für die Potentialmessungen am geeignetsten, da sie einerseits die Hydrolyse von Mangani und -disulfat verhindert und anderseits Manganisulfat noch in reichlicheren Mengen zu lösen vermag.

---

c) Potentialmessungen.

Das Potential, welches ein Gemisch der Jonen zweier verschiedener Oxydationsstufen eines Metalles in Lösung einer unangreifbaren Elektrode erteilt, wird dargestellt durch die Formel

$$\pi = P + \frac{RT}{n \cdot F} \ln \frac{c_1}{c_2}.$$

Für die Temperatur von 25°, bei welcher die folgenden Messungen ausgeführt worden sind, nimmt die Gleichung, wenn man zugleich den Zehnerlogarithmus einführt, die Form an:

$$\pi = P + \frac{0{,}0591}{n} \lg \frac{c_1}{c_2};$$

darin bedeuten c_1 und c_2 die Konzentrationen der beiden Jonenarten, n den Wertigkeitsunterschied derselben, P diejenige

Potentialdifferenz, welche man erhält, wenn die beiden Jonenarten in gleicher Konzentration vorhanden sind.

Eine Schwierigkeit für die Berechnung des Oxydationspotentiales der Mangansulfatlösungen besteht darin, daß der Dissoziationsgrad der verschiedenen Sulfate des Mangans in den stark schwefelsauren Lösungen nicht bestimmt werden kann. Dazu kommt, daß beim Manganisulfat auch über die Art der Jonen Unsicherheit herrscht, da nicht feststeht, ob es eine Verbindung des dreiwertigen Mangans oder eine Komplexverbindung aus vier- und zweiwertigem Mangan von der Zusammensetzung $SO_4 = Mn<\begin{matrix}SO_4\\SO_4\end{matrix}>Mn$ darstellt.

Es scheint als ob die letztere Auffassung die richtige ist, da bei der hydrolytischen Zersetzung des Salzes durch Wasser nicht Manganihydroxyd, sondern Mangandioxyd ausgeschieden wird, während genau die Hälfte des Mangans als Manganosulfat in Lösung bleibt. Auch ein basisches Salz $Mn_2O.(SO_4)_2.H_2O$, das aus dem Manganisulfat durch Hydrolyse in starker Schwefelsäure gewonnen werden kann, wird durch weitergehende Hydrolyse zur Hälfte in Manganosulfat, zur andern Hälfte in Mangandioxyd verwandelt, was für eine Konstitution

$$\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}>Mn<\begin{matrix}SO_4\\SO_4\end{matrix}>Mn$$

spricht.

Eine weitere Schwierigkeit für die Messung der Potentiale besteht darin, daß besonders das Manganisulfat in starker Schwefelsäure sehr wenig löslich ist, für die Messungen also nur sehr verdünnte Lösungen angewandt werden konnten.

Schließlich steht auch zu erwarten, daß die hohe Schwefelsäurekonzentration den Dissoziationsgrad der verschiedenen Sulfate verschieden beeinflussen wird bzw. zu Komplexbildungen verschiedener Art Anlaß geben kann.

Die Messung der Potentiale erfolgte in der üblichen Weise nach der Kompensationsmethode. Als Nullinstrument diente ein empfindliches Spiegelgalvanometer, als Normalelement ein mit einem von der Reichsanstalt geprüften ver-

glichenes Kadmiumelement. Die Anordnung gestattete die Potentiale bis auf 0,0001 Volt zu messen.

Die Versuchstemperatur betrug, soweit nichts anderes angegeben, 25°.

Als Vergleichselektroden wurden Merkurosulfatelektroden, welche Schwefelsäure von der gleichen Konzentration, wie die Versuchslösungen enthielten, verwandt. Die so erhaltenen Werte, die im folgenden mit ε_8, ε_{10}, ε_{12} bezeichnet sind, wobei die Indices die molare Konzentration der Schwefelsäure angeben, sind also praktisch vollständig frei von Flüssigkeitspotentialen. Alle Merkurosulfatelektroden erwiesen sich als sehr gut konstant. Zur Kontrolle wurden von Zeit zu Zeit neue Elektroden hergestellt und mit den alten verglichen.

Um die erhaltenen Potentialwerte auf die Normalwasserstoffelektrode zu reduzieren, wurden die verschiedenen Merkurosulfatelektroden gegen die $\frac{1}{1}$ n-Merkurosulfatelektrode gemessen. Dabei ergaben sich folgende Werte:

Für die Merkurosulfatelektrode mit

8	molarer Schwefelsäure	+ 0,1345
10	„ „	+ 0,1555
12	„ „	+ 0,1707

Nimmt man das Potential der $\frac{1}{1}$ n-Merkurosulfatelektrode bei 25° zu 0,676[1] an, so erhält man für die Potentiale der verschiedenen Merkurosulfatelektroden mit starker Schwefelsäure

$$\varepsilon h_8 + 0{,}5415$$
$$\varepsilon h_{10} + 0{,}5205$$
$$\varepsilon h_{12} + 0{,}5053.$$

Diese reduzierten Werte enthalten natürlich noch die Flüssigkeitspotentiale, deren Berechnung bis jetzt nicht möglich ist.

Das Meßgefäß für die Mangansulfatlösungen war mit einem Hahntrichter versehen, mittels dessen es mit der Normalelektrode verbunden werden konnte; der Trichter wurde mit Schwefelsäure von derselben Konzentration beschickt, wie sie

[1] Auerbach: Z. f. Elektroch. XVIII, 13. (1912.)

zur Herstellung der Mangansalzlösungen und der Merkurosulfatelektroden benutzt wurde.

Als Elektroden für die Mangansulfatlösungen wurden nur glatte Platinelektroden angewandt. Mit platinierten Platinelektroden werden infolge der durch sie bewirkten Zersetzung der Mangani- und Mangandisulfatlösungen keine konstanten und übereinstimmenden Potentialwerte erzielt.

Die Potentiale der Mangani-Manganosulfatlösungen stellen sich rasch und konstant ein, während die Mangandisulfat-Manganisulfat-Potentiale nach der Mangandisulfatseite zunehmend längere Zeit zur Einstellung brauchen. Da die Mangandisulfatlösungen sich freiwillig zersetzen, so müssen die Elektroden für die Potentialmessung von an Mangandisulfat reichen Lösungen vorgebadet werden.

Die im folgenden angeführten Messungen lassen die Einstellungsgeschwindigkeiten und die Konstanz der Potentialwerte erkennen; sie beziehen sich auf Lösungen in 8 molarer Schwefelsäure mit einem Gesamtmangangehalt von 0,025 Grammatomen im Liter.

In der Tabelle II (S. 20) sind die Messungen zusammengestellt, die mit Lösungen erhalten wurden, welche durch allmähliche Oxydation von Manganosulfatlösungen in 8 molarer Schwefelsäure mit Ozon dargestellt waren. Die Lösungen mit einem Mangandisulfatgehalt von mehr als 90 % des Gesamtmangangehaltes wurden gewonnen, indem gewogene Mengen von Kaliumpermanganat in 8 molarer Schwefelsäure gelöst und der freiwilligen Zersetzung zu Mangandisulfat überlassen wurden. Das neben Mangandisulfat entstandene Kaliumsulfat beeinflußt, wie unten ausführlicher gezeigt werden wird, die Potentiale in keiner Weise.

Zur Kontrolle der in Tabelle II angeführten Potentialwerte wurden die Potentiale von elektrolytisch hergestellten Mangani- und Mangandisulfatlösungen gemessen. Die dabei gefundenen Resultate sind in Tabelle III wiedergegeben. In der fünften Spalte finden sich die aus den in Tabelle II aufgeführten interpolierten ε_8-Werte. Sie stimmen mit den anderen gut überein.

Einstellungsgeschwindigkeiten der Potentiale von Mangani- und Mangandisulfatlösungen.

Zeit	7,44% $Mn_2(SO_4)_3$ 32,56% $MnSO_4$	56,00% $Mn_2(SO_4)_3$ 44,00% $MnSO_4$	87,20% $Mn_2(SO_4)_3$ 12,80% $MnSO_4$	9,40% $Mn(SO_4)_2$ 90,60% $Mn_2(SO_4)_3$	30,00% $Mn(SO_4)_2$ 70,00% $Mn_2(SO_4)_3$	83,15% $Mn(SO_4)_2$ 16,85% $Mn_2(SO_4)_3$
$^1/_2$ Std.	0,8930	0,9630	1,0128	1,0620	1,0780	1,1073
2 „	0,8927	0,9634	1,0130	1,0624	1,0785	1,1078
12 „	0,8927	0,9630	1,0130	1,0627	1,0799	1,1185
24 „	0,8928	0,9628	1,0125	1,0625	1,0800	1,1240
3 Tage	—	—	—	—	—	1,1250
4 „	—	—	—	—	—	1,1248

Tabelle II.

Gesamtmangangehalt der Lösungen 0,025 gr-Atome im Liter.

$^0/_0 Mn_2(SO_4)_3$	$^0/_0 MnSO_4$	ε_8	$\varepsilon_{0,5}$	εh
3,05	96,95	0,8655	0,7310	1,4070
7,44	92,56	0,8918	0,7573	1,4333
10,05	89,95	0,9004	0,7659	1,4419
19,00	81,00	0,9194	0,7849	1,4609
24,68	75,32	0,9276	0,7931	1,4691
46,52	53,48	0,9530	0,8185	1,4945
76,32	23,68	0,9880	0,8535	1,5295
87,20	12,80	1,0124	0,8779	1,5539
92,25	7,75	1,0266	0,8921	1,5681
95,45	4,55	1 0370	0,9025	1,5785
96,80	3,20	1,0413	0,9068	1,5828
99,41	0,59	1,0495	0,9150	1,5910
99,65	0,35	1,0490	0,9145	1,5905
$^0/_0 Mn(SO_4)_2$	$^0/_0 Mn_2(SO_4)_3$	ε_8	$\varepsilon_{0,5}$	εh
2,00	98,00	1,0534	0,9189	1,5949
9,40	90,60	1,0622	0,9277	1,6037
22,70	77,30	1,0742	0,9397	1,6157
30,00	70,00	1,0800	0,9455	1,6215
47,91	52,09	1,0914	0,9569	1,6329
62,88	37,12	1,1045	0,9700	1,6470
71,60	28,40	1,1113	0,9768	1,6528
83,15	16,85	1,1255	0,9910	1,6670
88,36	11,64	1,1323	0,9978	1,6738
92,91	7,09	1,1365	1,0020	1,6780
97,67	2,33	1,1451	1,0106	1,6866
98,25	1,75	1,1480	1,0135	1,6895
98,50	1,50	1,1450	1,0105	1,6865

Tabelle III.

Gr-Atome Mangan in 1 Liter	$\%Mn_2(SO_4)_3$	$\%MnSO_4$	gefunden ε_8	interpoliert ε_8
0,0687	35,69	64,31	0,9396	0,9400
0,1003	29,00	71,00	0,9325	0,9325
0,0738	41,22	58,78	0,9450	0,9460
	$\%Mn(SO_4)_2$	$\%Mn_2(SO_4)_3$		
0,0415	79,70	20,30	1,1235	1,1210
0,0083	66,31	33,69	1,1060	1,1070
0,0166	77,40	22,50	1,1210	1,1190

Trägt man den in Tabelle II in der ersten Spalte angegebenen Prozentgehalt der Lösungen an Mangani- bez. Mangandisulfat auf der Abscisse, die entsprechenden Potentiale auf der Ordinate eines Koordinatensystems ab, so erhält man zwei Kurven, die bei 100 % Manganisulfat kontinuierlich in einander übergehen. Die Kurve, die sich für die verschiedenen Verhältnisse Mangani- zu Manganosulfat ergibt, zeigt deutlich bilogarithmischen Charakter bis auf ihr oberes Ende, das einen zu flachen Anstieg hat. Die zweite Kurve für verschiedene Verhältnisse Mangandi- zu Manganisulfat nimmt im Verhältnis zur ersten einen ganz anormalen Verlauf. Sie steigt zwar auch kontinuierlich an, ihre Form weicht aber von der einer bilogarithmischen erheblich ab.

Diese Tatsachen lassen darauf schließen, daß in den Mangani-Manganosulfat-Lösungen zum größten Teil einfache Jonenverhältnisse die Potentiale bestimmen und daß nur in Lösungen mit sehr hohem Gehalt an Manganisulfat Aenderungen komplizierterer Art eintreten; anderseits lassen sie erkennen, daß für alle Verhältnisse Mangandi- zu Manganisulfat kompliziertere Verhältnisse vorliegen.

Berechnet man aus der Nernst-Peters schen Formel

$$\varepsilon = P + \frac{0{,}0591}{n} \lg \frac{c_1}{c_2}$$

die ε_8-Werte unter der Annahme, daß die Jonenverhältnisse der in den Lösungen befindlichen Sulfate proportinal sind den entsprechenden Verhältnissen der experimentell ermittelten Salzkonzentrationen, so findet man $P = \varepsilon_8$ für das Verhältnis $\frac{c_1}{c_2} = \frac{1}{1}$, und mit Hilfe des P-Wertes lassen sich dann alle ε_8-Werte berechnen.

Setzt man in obiger Formel $n = 1$ und für P den für Mangani-Manganosulfatlösungen mit einem Gehalt an 50% Manganisulfat gefundenen ε_8-Wert und berechnet die ε_8-Werte für verschiedene Verhältnisse Mn $\cdot\cdot\cdot$: Mn $\cdot\cdot$, so findet man eine ausgezeichnete Uebereinstimmung der so ermittelten mit den für die entsprechenden Verhältnisse Mangani- zu Manganosulfat experimentell gefundenen ε_8-Werten, und nur für sehr große Werte des Verhältnisses $^{Mn\cdot\cdot\cdot}/_{Mn\cdot\cdot}$ treten größere Differenzen ein. Führt man dagegen die Berechnung der ε_8-Werte in gleicher Weise für verschiedene Verhältnisse Mn $\cdot\cdot\cdot\cdot$: Mn $\cdot\cdot\cdot$ durch, so ergeben sich sehr große Differenzen zwischen den berechneten und den experimentell für die entsprechenden Verhältnisse Mangandi- zu Manganisulfat ermittelten Potentialwerten. (s. Tabelle IV.)

Diese Abweichung der Potentialwerte von der Nernst-Peters schen Formel findet am einfachsten ihre Erklärung darin, daß die Lösungen wohl nicht alles vierwertige Mangan als Disulfat, sondern zum Teil als kolloidales Dioxyd oder ein basisches Sulfat enthalten. Die Tatsache, daß die experimentell ermittelten Potentialwerte hochprozentiger Manganisulfatlösungen nicht mit den berechneten übereinstimmen, deutet darauf hin, daß in diesen Lösungen das Manganisulfat in vier- und zweiwertiges Sulfat dissoziiert ist.

Nach der Formel $\varepsilon = P + \frac{0{,}0591}{n} \lg \frac{c_1}{c_2}$ hängen die Potentialwerte außer von der Konstanten P nur von dem Verhältnis der Mengen der in der Lösung befindlichen Jonen,

Tabelle IV.

1. Mangani-Manganosulfatlösungen.

M · · · : M · ·	P = 0,9560		diff.
	ε_8 ber.	ε_8 gef.	
5 : 95	0,8800	0,8800	0,0000
10 : 90	0,8990	0,9000	+0,0010
20 : 80	0,9200	0,9210	+0,0010
30 : 70	0,9340	0,9340	0,0000
40 : 60	0,9455	0,9450	−0,0005
60 : 40	0,9665	0,9660	−0,0005
70 : 30	0,9780	0,9800	+0,0020
80 : 20	0,9920	0,9950	+0,0030
90 : 10	1,0130	1,0180	+0,0050
95 : 5	1,0320	1,0350	+0,0030
96 : 4	1,0376	1,0380	+0,0004
97 : 3	1,0452	1,0400	−0,0052
98 : 2	1,0560	1,0440	−0,0120

2. Mangandi-Manganisulfatlösungen.

M · · · · : M · · ·	P = 1,0940		diff.
	ε_8 ber.	ε_8 gef.	
5 : 95	1,0180	1,0580	+0,0400
10 : 90	1,0370	1,0630	+0,0260
20 : 80	1,0580	1,0730	+0,0150
30 : 70	1,0720	1,0800	+0,0080
40 : 60	1,0830	1,0870	+0,0040
60 : 40	1,1050	1,1000	−0,0050
70 : 30	1,1160	1,1110	−0,0050
80 : 20	1,1300	1,1200	−0,0100
90 : 10	1,1510	1,1330	−0,0180
95 : 5	1,1700	1,1400	−0,0300

nicht ihrer Gesamtmenge ab. Messungen, die zur Bestätigung dieser Forderung an Mangansulfatlösungen ausgeführt wurden, ergaben folgende Werte: (In der letzten Spalte sind die für die entsprechenden Jonenverhältnisse aus obiger Kurve abgelesenen Werte zum Vergleich angegeben. Die Schwefelsäure war 8 molar.)

1. Manganisulfatlösungen.

Mangangehalt	% $Mn_2(SO_4)_3$	% $MnSO_4$	gef. ε_8	ε_8 aus der Kurve
0,0378 gr-Atome	35,69	64,31	0,9396	0,9400
0,0378 „	41,22	58,78	0,9450	0,9460
0,1003 „	29,00	71,00	0,9325	0,9325

2. Mangandisulfatlösungen.

Mangangehalt	% $Mn(SO_4)_2$	% $Mn_2(SO_4)_3$	gef. ε_8	ε_8 aus der Kurve
0,0083	66,31	33,69	1,1230	1,1220
0,0166	77,40	22,60	1,1210	1,1190
0,0415	79,70	20,30	1,1060	1,1070

Von besonderem praktischen Interesse ist das Potential der Lösungen, die mit Mangani- und Manganosulfat gesättigt sind, bzw. die beide Salze als Bodenkörper enthalten. Diese Lösungen, die insgesamt 0,1026 gr-Atome Mangan im Liter und 29 % Manganisulfat enthalten, geben das Potential $\varepsilon_8 = 0{,}9325$, übereinstimmend mit dem für das gleiche Verhältnis Mangani- zu Manganosulfat aus der Kurve abgelesenen Wert.

Die Gegenwart von Kaliumsulfat ist ohne Einfluß auf das Potential, wie aus den folgenden Werten hervorgeht; es findet in den Lösungen also keine Komplexbildung statt.

1. Manganisulfatlösungen. Kaliumsulfat und Manganisulfat als Bodenkörper.

Mangangehalt	% $Mn_2(SO_4)_3$	% $MnSO_4$	gef. ε_8	ε_8 aus der Kurve
0,0444 gr-Atome	34,90	65,10	0,9370	0,9390
0,0515 „	30,00	70,00	0,9340	0,9340

2. Mangandisulfatlösungen: Mangandisulfat: Kaliumsulfat = 1:1.

Mangangehalt	% $Mn(SO_4)_2$	% $Mn_2(SO_4)_3$	gef. ε_8	ε_8 aus der Kurve
0,0255 gr-Atome	52,00	48,00	1,0940	1,0950
0,0255 „	61,20	38,80	1,1000	1,1010
0,0255 „	63,80	36,20	1,1030	1,1050

Endlich mögen noch einige Messungen angeführt seien, die den Einfluß der Schwefelsäurekonzentration auf die Oxydationspotentiale wiedergeben. Diese Messungen bereiten insofern Schwierigkeiten, als in der angewandten Schwefelsäure höherer Konzentration (10 und 12 molar) Manganisulfat nur sehr wenig löslich ist, sodaß eine genaue analytische Bestimmung des Mangangehaltes der Lösungen kaum möglich ist. Deshalb mußten die Messungen beschränkt werden auf Lösungen, die mit Mangani- und Manganosulfat gesättigt waren, bezw. auf solche, die viel Mangandisulfat enthielten. Letztere wurden durch Auflösen von abgewogenen Mengen Permanganat in den betreffenden Schwefelsäurekonzentrationen hergestellt; dabei wurden folgende Resultate erhalten: (Neben den gefundenen ε_8-Werten sind die für die gleichen Verhältnisse $Mn_2(SO_4)_3$: $MnSO_4$ bezw. $Mn(SO_4)_2$: $Mn_2(SO_4)_3$ in 8 molarer Schwefelsäure ermittelten in der fünften Spalte angegeben.)

1. Manganisulfatlösungen.

Schwefelsäurekonzentration	Gesamtmangangehalt	% $Mn_2(SO_4)_3$	gef. ε_8	ε_8 aus der Kurve
7 molar	Vor Eintritt der Hydrolyse			
	0,1603 gr-Atome	97,70	1,0025	1,0450
	0,1641 „	95,80	0,9980	1,0360
	Nach Einstellung des Hydrolysegleichgewichtes:			
	0,1754 gr-Atome	68,00	0,9625	0,9780
10 molar	0,0505 „	9,50	0,9363	0,8990
12 „	0,0429 „	11,50	0,9970	0,9050

2. Mangandisulfatlösungen.

Schwefelsäure-konzentration	Gesamt-mangangehalt	% Mn $(SO_4)_2$	gef. ε_8	ε_8 aus der Kurve
6 molar	0,0255	86,20	1,0705	1,1280
7 molar	0,0255	91,30	1,1050	1,1340
	0,0255	88,00	1,1015	1,1300
10 molar	0,0255	87,30	1,1840	1,1290
	0,0255	88,80	1,1860	1,1310
12 molar	0,0255	86,50	1,2560	1,1270
	0,0255	84,00	1,2550	1,1260

Aus dem Vergleich der gefundenen Potentialwerte mit den aus der Kurve abgelesenen ersieht man, daß die Potentiale für Manganisulfat-, wie auch für Mangandisulfatlösungen mit zunehmender Säurekonzentration ansteigen, und zwar bei den Mangandisulfatlösungen beträchtlich stärker als bei den Manganisulfatlösungen. Es folgt daraus, daß die freie Säure auf das Verhältnis der Jonenkonzentrationen einen sehr erheblichen Einfluß ausübt. Die Tatsache, daß die Potentiale der Mangandisulfatlösungen erheblich stärker mit der Säurekonzentration ansteigen, macht es sehr wahrscheinlich, daß in Schwefelsäure mittlerer Konzentration vierwertiges Mangan nur zum Teil als Disulfat, zum anderen Teil aber als kolloidales Mangandioxyd oder als basisches Salz in Lösung sich befindet, daß aber mit zunehmender Säurekonzentration allmählich alles vorhandene vierwertige Mangan in Disulfut übergeht.

III. Potentiale von Braunsteinelektroden.

Das Potential einer Braunsteinelektrode in verdünnter Schwefelsäure wird formal als durch den Uebergang $Mn^{\cdot\cdot\cdot\cdot} \longrightarrow Mn^{\cdot\cdot} + 2 \oplus$ bedingt angesehen. Es hat sich jedoch gezeigt, daß konstante Werte nicht erhalten werden. Es müssen also chemische Zwischenreaktionen stattfinden, die die Einstellung eines bestimmten Gleichgewichtes verhindern. Diese Zwischenreaktionen dürften in der Bildung von komplexem Manganisulfat zu suchen sein. Mit nicht zu

verdünnter Schwefelsäure kann man die Bildung von Manganisulfat an der an der Superoxydelektrode auftretenden Rotfärbung der Lösung direkt erkennen. Bei Gegenwart von Manganosalz verläuft die Umwandlung des Superoxyds in Manganisulfat ziemlich rasch.

Eine solche Zwischenreaktion kann nicht stattfinden, wenn man Superoxydelektroden in Lösungen höherer Mangansulfate taucht, die kein Manganosalz enthalten. Auf diese Weise muß man also zu einem definierten Braunsteinpotential kommen. — Da die Gleichgewichtspotentiale von den verschiedensten Verhältnissen Mangandi- zu Manganisulfat und Mangani- zu Manganosulfat in 8 molarer Schwefelsäure oben ermittelt worden sind, so muß man beim Messen der Potentiale von Braunsteinelektroden in 8 molarer Schwefelsäure Werte erhalten, die in das Bereich der bei den obigen Untersuchungen gefundenen fallen, und aus den beobachteten Potentialwerten muß man ersehen können, welcher Art die in der Nähe der Elektrode gebildeten Jonen sind. Eine gleichzeitig in die Lösung eingetauchte glatte Platinelektrode ermöglicht aus ihrem Potentialwert auf die in der Lösung vorhandenen Jonenverhältnisse zu schließen bzw. die prozentische Zusammensetzung der Lösung an höher- und minderwertigem Mangan zu ermitteln.

Die folgenden Messungen wurden in Mangano-, Mangani- und Mangandisulfatlösungen in 8 molarer Schwefelsäure, sowie in reiner 8 molarer Schwefelsäure ausgeführt. Die Braunsteinelektroden wurden nach den Angaben von Tower[1] hergestellt. Die Platinbleche, auf denen die Braunsteinschicht niedergeschlagen wurde, wurden platiniert, ausgeglüht und dann in einer Lösung, die in 125 ccm 1,5—2 gr Chromalaun und 10 gr Natriumazetat enthielt und an Manganosulfat 0,4 molar war, als Anode bei 80° und einer Stromstärke $i = 0{,}07 - 0{,}1$ Amp. mit einer Braunsteinschicht überzogen.

Je nach der Größe der Elektrode wurde der Strom

[1] Z. f. ph Ch. XVIII, 17—50.

5—8 Minuten lang geschlossen. Die so hergestellten Braunsteinelektroden wurden entweder in Wasser oder verdünnter, ca. 0,1 n Schwefelsäure ausgekocht, dann entweder in Wasser oder verdünnter Schwefelsäure ca. 24 Stunden stehen gelassen, oder sie wurden nur in Wasser oder 0,1 n Schwefelsäure ca. 24 Stunden gebadet. Die so erhaltenen Braunsteinschichten bestehen aber nicht aus reinem MnO_2, sondern enthalten auch niedere Oxyde des Mangans neben Dioxyd, wie daraus hervorgeht, daß beim Eintauchen der Elektroden in reine Schwefelsäure und auch beim Eintauchen in Mangani- und Mangandisulfatlösungen sofort Manganisulfat in reichlichen Mengen in Lösung geht. Diese Bildung von Manganisulfat ist zweifellos nicht nur auf die katalytisch beschleunigte Zersetzung von Mangandisulfat durch Braunstein (s. u.) zurückzuführen, sondern muß auf dem Vorhandensein niederer Manganoxyde beruhen, da sie in Mangandisulfatlösungen nach kurzer Zeit unmerklich wird und auch bei Anwendung neuer Lösungen nicht wieder sichtbar wird.

Im folgenden sind die einzelnen Versuchsreihen wiedergegeben; die angegebenen Zahlen für die Potentiale geben die ε_8-Werte an.

1. Manganosulfatlösungen.

Es wurden zu den einzelnen Versuchen verschiedene Volumina und Manganosulfatkonzentrationen angewandt, so daß die Zusammensetzung der Lösungen am Schluß eine sehr verschiedene war.

1. Lösung. 0,073 gr-Atome Mangan im Liter. Während des Versuches wurde nicht gerührt.

Braunsteinelektroden I	Braunsteinelektroden II	Platinelektrode	Zeit
0,9800	0,9800	0,8000	0 Min.
0,9780	0,9850	0,8050	7 „
0,9750	0,9835	0,8080	15 „
0,9690	0,9775	0,8135	30 „
0,9510	0,9655	0,8260	1 Std.
0,9315	0,9585	0,8430	$1^1/_2$ „
0,9150	0,9445	0,8845	$1^3/_4$ „
0,8904	0,9000	0,8898	$4^1/_4$ „
0,8900	0,8910	0,8900	6 „
0,8900	0,8900	0,8900	7 „
0,8900	0,8900	0,8900	24 „

Am Schluß der Messung war der Braunstein von beiden Elektroden vollkommen abgelöst. Das zuletzt gemessene Potential der Platinelektrode entspricht einer Zusammensetzung der Lösung aus 7% $Mn_2(SO_4)_3$, 93% $MnSO_4$.

2. Lösung. 0,0073 gr-Atome Mangan im Liter. Die Lösung wurde von Zeit zu Zeit umgeschüttelt.

Braunsteinelektroden I	Braunsteinelektroden II	Platinelektrode	Zeit
1,0345	1,0245	0,8415	0 Min.
1,0400	1,0330	0,8435	5 „
1,0425	1,0370	0,8700	25 „
1,0437	1,0370	0,8840	45 „
1,0428	1,0360	0,8930	1 Std.
1,0418	1,0352	0,8990	$1^1/_4$ „
1,0345	1,0240	0,9285	$3^1/_2$ „
1,0205	1,0120	0,9445	$4^3/_4$ „
0,9710	0,9735	0,9660	24 „
0,9720	0,9730	0,9700	30 „
0,9700	0,9700	0,9700	2 Tage

Am Schluß des Versuches war der Braunstein bis auf geringe Spuren abgelöst. Das Endpotential der Lösung entspricht einem Gehalt an 67,5% $Mn_2(SO_4)_3$ und 32, 50% $MnSO_4$. Das höchste gemessene Braunsteinpotential 1,0437 entspricht dem Oxydationspotential einer Manganisulfatlösung mit ca. 98,00% $Mn_2(SO_4)_3$ und 2% $MnSO_4$.

3. Lösung. 0,0073 gr-Atome Mangan im Liter. Die Braunsteinschicht der Superoxydelektrode war hier etwas dicker als bei den vorhergehenden Versuchen.

Braunsteinelektrode	Platinelektrode	Zeit
0,9745	0,8745	0 Min.
1,0015	0,8995	20 „
1,0545	0,9345	$1^1/_4$ Std.
1,0595	0,9430	$2^1/_2$ „
1,0480	0,9805	20 „
1,0415	0,9895	26 „
1,0240	1,0215	4 Tage
1,0220	1,0220	6 „

Nach Unterbrechung des Versuches befand sich noch eine dicke Braunsteinschicht auf der Elektrode, die sich jedoch so stark gelockert hatte, daß sie sich leicht vollständig abstreichen ließ. Mikroskopisch ließ sich nachweisen, daß sich zwischen dem amorphen Braunstein Manganisulfatkrystalle in großer Menge befanden. Das Endpotential entspricht einem Gehalt der Lösung an 91% $Mn_2(SO_4)_3$ und 9% $MnSO_4$. Das höchste Potential der Braunsteinelektrode 1,0595 entspricht dem Oxydationspotential einer Mangandisulfatlösung mit 7% $Mn(SO_4)_2$ und 93% $Mn_2(SO_4)_3$.

II. Manganisulfatlösungen.

1. Lösung. ca. 0,02 gr-Atome Mangan im Liter.

Das Anfangspotential der Lösung entspricht einem Gehalt an ca. 100% $Mn_2(SO_4)_3$.

Die Platinelektrode wurde gleichzeitig zum Rühren der Lösung benutzt.

Braunsteinelektroden I	Braunsteinelektroden II	Platinelektrode	Zeit
1,0180	1,0050	1,0493	0
1,0430	1,0280	1,0515	10 Min.
1,0487	1,0370	1,0505	25 „
1,0535	1,0450	1,0510	1 Std.
1,0566	1,0515	1,0515	2 „
1,0567	1,0543	1,0525	7 „
1,0563	1,0543	1,0525	9 „
1,0555	1,0545	1,0525	11 „
1,0540	1,0532	1,0527	24 „
1,0530	1,0527	1,0520	30 „
1,0495	1,0490	1,0498	2 Tage
1,0480	1,0475	1,0490	3 „
1,0455	1,0450	1,0460	4 „
1,0340	1,0335	1,0345	8 „

Nach Beendigung des Versuches ließ sich der Braunstein glatt von den Elektroden abspülen; er enthielt reichlich Manganisulfatkrystalle.

Das letzte Potential der Lösung entspricht einem Gehalt an 95 % $Mn_2(SO_4)_3$, 5 % $MnSO_4$. Der höchste an einer der Braunsteinelektroden beobachtete Potentialwert 1,0567 entspricht dem Oxydationspotential einer Mangandisulfatlösung mit 5 % $Mn(SO_4)_2$ und 95 % $Mn_2(SO_4)_3$.

2. Lösung. ca. 0,02 gr-Atome Mangan im Liter.

Das Anfangspotential der Lösung entspricht einem Gehalt an 98 % $Mn_2(SO_4)_3$, 2 % $MnSO_4$.

Braunsteinelektroden I	Braunsteinelektroden II	Platinelektrode	Zeit
1,0095	0,9980	1,0440	0
1,0330	1,0190	1,0440	10 Min.
1,0520	1,0320	1,0460	$1^3/_4$ Std.
1,0535	1,0405	1,0460	$2^3/_4$ „
1,0560	1,0440	1,0460	7 „
1,0510	1,0440	1,0480	24 „
1,0460	1,0400	1,0460	2 Tage
1,0425	1,0390	1,0445	3 „
1,0400	1,0360	1,0400	4 „
1,0350	1,0325	1,0360	5 „

Am Schluß der Messung war auf beiden Elektroden der Braunstein vollkommen aufgelockert; unter dem Mikroskop konnte man neben amorphem Braunstein deutlich Manganisulfatkrystalle erkennen.

Das Endpotential der Lösung entspricht einem Gehalt an 95,5 % $Mn_2(SO_4)_3$ und 4,5 % $MnSO_4$. Das höchste Potential, 1,0560, das an den Braunsteinelektroden beobachtet wurde, entspricht dem Potential einer Mangandisulfatlösung mit ca. 5 % $Mn(SO_4)_2$ und 95 % $Mn_2(SO_4)_3$.

III. Messungen in 8 molarer Schwefelsäure.

1. Lösung. Die Platinelektrode diente als Rührelektrode.

Braunsteinelektroden		Platinelektrode	Zeit
I	II		
1,0195	0,9945	0,8245	0
1,0445	1,0595	0,9495	10 Min.
1,0465	1,0640	0,9565	35 „
1,0475	1,0655	0,9655	3 Std.
1,0300	1,0720	1,0000	1 Tag
1,0220	1,0695	1,0040	1 Tag 4 Std.
1,0140	1,0670	1,0080	2 Tage
1,0100	1,0595	1,0078	3 „

Bei der zweiten Braunsteinelektrode war die Braunsteinschicht bei Beginn des Versuches stärker als bei der ersten. Auf beiden Elektroden hatten sich Manganisulfatkrystalle gebildet, die Superoxydschichten waren gänzlich aufgelockert: Der letzte Potentialwert der Lösung entspricht einem Gehalt an 85 % $Mn_2(SO_4)_3$ und 15 % $MnSO_4$.

Das höchste gemessene Potential an den Braunsteinelektroden (1,0720) entspricht dem Oxydationspotential einer Mangandisulfatlösung mit ca. 19 % $Mn(SO_4)_2$ und 81 % $Mn_2(SO_4)_3$.

2. Lösung. Dünne Braunsteinschicht.

Braunsteinelektrode	Platinelektrode	Zeit
1,0080	0,9345	0
1,0195	0,9445	15 Min.
1,0295	0,9545	1 Std.
1,0315	0,9705	$1^1/_2$ „
1,0340	0,9775	$3^1/_2$ „
1,0245	1,0050	1 Tag
1,0045	1,0055	2 Tage
1,0000	1,0005	3 „

Am Schluß des Versuches war der Braunsteinbeschlag gänzlich aufgelockert, zum Teil abgelöst.

Der letzte ε_8-Wert entspricht einem Gehalt der Lösung an 82 % $Mn_2(SO_4)_3$ und 18 % $MnSO_4$.

Das höchste Potential der Braunsteinelektrode 1,0340 entspricht dem Potential einer Manganisulfatlösung mit ca. 96 % $Mn_2(SO_4)_3$ und 4 % $MnSO_4$.

3. Lösung. Stärkere Braunsteinschicht.

Braunsteinelektrode	Platinelektrode	Zeit
0,9645	0,9405	0
0,9995	1,9745	30 Min.
1,0525	1,0075	$3^1/_2$ Std.
1,0600	1,0245	$6^1/_2$ „
1,0625	1,0405	1 Tag
1,0615	1,0455	1 „ 6 Std.
1,0585	1,0505	2 Tage
1,0560	1,0540	3 „

Der Braunsteinbeschlag ließ sich am Schluß der Messung leicht abstreichen und enthielt eine große Menge Manganisulfatkrystalle.

Das letzte Potential der Platinelektrode entspricht einem Gehalt der Lösung an 2,5 % $Mn(SO_4)_2$ und 97,5 % $Mn_2(SO_4)_3$. Der höchste, an der Braunsteinelektrode beobachtete, Potentialwert 1,0625 entspricht dem Potential einer Mangandisulfatlösung mit 10 % $Mn(SO_4)_2$, 90 % $Mn_2(SO_4)_3$.

IV. Mangandisulfatlösungen.

Sie wurden durch Auflösen von Kaliumpermanganat in 8 molarer Schwefelsäure hergestellt.

1. Lösung.

Braunsteinelektroden		Zeit
I.	II.	
1,0100	1,0080	0
1,0800	1,0810	2 Std.
1,0880	1,0895	7 „
1,0925	1,0950	1 Tag
1,0932	1,0952	1 „ 3 Std.
1,0920	1,0955	2 Tage
1,0915	1,0930	3 „

Nach Unterbrechung des Versuches wurde eine Platinelektrode in dieselbe Lösung eingetaucht. Sie erreichte als Höchstwert ε=1,1115. Dieser Wert entspricht einem Gehalt der Lösung an 72% $Mn(SO_4)_2$ und 28% $Mn_2(SO_4)_3$.

2. Lösung. ca. 0,01 gr-Atome Mangan im Liter. Die Platinelektrode diente zum Rühren.

Braunsteinelektroden		Platinelektrode	Zeit
I.	II.		
1,0485	1,0245	1,0765	0
1,0825	1,0705	1,1020	3 Std.
1,0845	1,0745	1,1045	5 „
1,0885	1,0835	1,1045	1 Tag
1,0895	1,0850	1,1015	2 Tage
1,0763	1,0735	1,0840	5 „
1,0750	1,0720	1,0800	7 „
1,0695	1,0675	1,0730	9 „
1,0675	1,0655	1,0700	10 „

Der Braunstein haftete am Schluß der Messung noch vollkommen fest auf dem Platin.

Das letzte Potential der Platinelektrode entspricht einem Gehalt der Lösung an 20 % $Mn(SO_4)_2$ und 80 % $Mn_2(SO_4)_3$.

3. Lösung. Im Liter 0,025 gr-Atome Mangan.

Braunsteinelektroden I.	Braunsteinelektroden II.	Platinelektrode	Zeit
1,0495	1,0055	1,1120	0
1,0730	1,0470	1,1145	30 Min.
1,0900	1,0800	1,1200	4 Std.
1,1010	1,0975	1,1255	8 „
1,1035	1,1000	1,1240	24 „
1,1020	1,0995	1,1210	2 Tage
1,1000	1,0980	1,1180	3 „
1,0975	1,0955	1,1140	4 „
1,0895	1,0900	1,1039	8 „

Am Schluß des Versuches haftete der Braunstein noch fest auf dem Platin.

Das zuletzt gemessene Potential der Platinelektrode entspricht einem Gehalt der Lösung an 58 % $Mn(SO_4)_2$ und 42 % $Mn_2(SO_4)_3$.

Verschiedene Braunsteinelektroden liefern in gleichen Lösungen in 8 molarer Schwefelsäure ebensowenig gut übereinstimmende Potentialwerte, wie in verdünnter Schwefelsäure, und ebenso, wie hier, zeigen auch dort ihre Potentiale zunächst einen allmählichen Anstieg, um dann wieder zu sinken. Die oben gemessenen Gleichgewichtspotentiale gestatten nun umgekehrt aus den an den Braunsteinelektroden beobachteten Potentialwerten auf die an ihnen entstehenden Produkte bezw. die an ihnen sich abspielenden chemischen Prozesse zu schließen.

Es geht daraus, daß die Potentialwerte von Braunsteinelektroden und auch die Potentialwerte der in dieselben Lösungen eingetauchten Platinelektroden über das Oxydationspotential von 100 %igen Manganisulfatlösungen ($\varepsilon_8 = 1{,}0500$) vielfach ansteigen, mit Sicherheit hervor, daß an den Elektroden Braunstein in meßbarer Menge als Mangandisulfat in Lösung geht. (s. I, 3; II, 1, 2; III, 1, 3.) In Lösungen, die Manganosulfat enthalten, d. h. also in reinen Manganosulfatlösungen, wie auch in Manganisulfatlösungen und auch in niedrigprozen-

tigen Mangandisulfatlösungen, in denen sich Manganosulfat infolge teilweiser Aufspaltung des komplexen Manganisulfates befindet, erreichen die Braunsteinpotentiale nie übereinstimmende Höchstwerte, und die erreichten Werte zeigen keine Konstanz.

Die Ursache dieser schlechten Einstellung der Potentiale rührt von der Bildung von Manganisulfat in der Braunsteinschicht her, und zwar bildet sich dieses Salz, wie bei vielen Versuchen nachgewiesen wurde, in solchen Mengen, daß es sich fest ausscheidet und den ursprünglich festhaftenden Superoxydbeschlag der Elektrode gänzlich auflockert. Die Manganisulfatbildung, die hauptsächlich durch die Reduktion des durch Auflösung von Braunstein gebildeten Mangandisulfates durch das in die Braunsteinschicht diffundierende Manganosulfat bewirkt wird, außerdem durch die vom Braunstein katalytisch beschleunigte Zersetzung des Disulfates in Manganisulfat und Sauerstoff gefördert wird, geht sehr schnell vor sich und ist naturgemäß von der Beschaffenheit der Braunsteinschicht stark abhängig, so daß sich niemals übereinstimmende und konstante Gleichgewichte an verschiedenen Elektroden einstellen. Ziemlich übereinstimmende Potentiale von leidlicher Konstanz erhält man, wie zu erwarten ist, in Mangandisulfatlösungen, in denen kein Manganosulfat vorhanden ist. Die Tatsache, daß hier die Potentiale ein wenig voneinander abweichen und ihre Werte unter denen der Oxydationspotentiale der Lösungen liegen, hat ihren Grund in der durch den Braunstein beschleunigten Zersetzung des Disulfates. Die Manganisulfatbildung ist aber nur gering, da sie lediglich auf der Zersetzung des Disulfates beruht, und zwar ist sie so gering, daß das gebildete Manganisulfat vollständig in die Lösung aufgenommen wird, sich also keine Spur festen Salzes in der Braunsteinschicht ausscheiden und ihre Auflockerung bewirken kann. Infolgedessen bleibt der Braunsteinbeschlag fest an der Elektrode haften. Wendet man anstatt Mangansulfatlösungen reine Schwefelsäure an und taucht darein Braunsteinelektroden, so hat man alsbald dieselben Bedingungen wie wenn man Manganisulfatlösungen anwendet, da das an

der Elektrode sich bildende Mangandisulfat in Manganisulfat und Sauerstoff zersetzt wird und auch durch den Gehalt der Schwefelsäure an organischer Substanz zu Mangani- bzw. Manganosulfat reduziert wird. Ueberwiegt die Bildung von Mangandisulfat, so hat man neben Manganisulfat schließlich Mangandisulfat in Lösung (s. III, 3), überwiegt die Reduktion bzw. die Zersetzung, so befindet sich schließlich neben Manganisulfat Manganosulfat in den Lösungen (s. III, 1 u. 2).

In verdünnter Schwefelsäure werden dieselben Vorgänge elektomotorisch wirksam sein, wie in 8 molarer Schwefelsäure. Da aber infolge der Verschiebung der Hydrolysengleichgewichte

$$Mn(SO_4)_2 + 2\,H_2O \rightleftarrows MnO_2 + 2\,H_2SO_4$$

$$Mn_2(SO_4)_3 + 2\,H_2O \rightleftarrows MnO_2 + 2\,H_2SO_4 + MnSO_4$$

nach der rechten Seite hin nur wenig vier- und dreiwertige Jonen beständig, dagegen viele zweiwertige Jonen vorhanden sind, so entsprechen die schließlich erhaltenen konstanten Gleichgewichtspotentiale den Oxydationspotentialen für sehr kleine Verhältnisse Mangani- zu Manganosulfat.

Einfluß des Elektrodenmaterials auf die Lösungen höherwertigen Mangans.

Zum Schluß seien einige besondere Untersuchungen über den Einfluß des Elektrodenmaterials auf Lösungen höherwertigen Mangans erwähnt.

Von einer 100%igen Mangandisulfatlösung in 8 molarer Schwefelsäure wurden je 80 ccm in 4 Flaschen gefüllt und in die erste eine glatte, in die zweite eine ausgeglühte platinierte Platinelektrode, in die dritte eine Braunsteinelektrode und in die vierte eine platinierte, nicht ausgeglühte Platinelektrode getaucht. Die Lösungen wurden bei 25° gehalten und von Zeit zu Zeit auf ihren Oxydationswert geprüft.

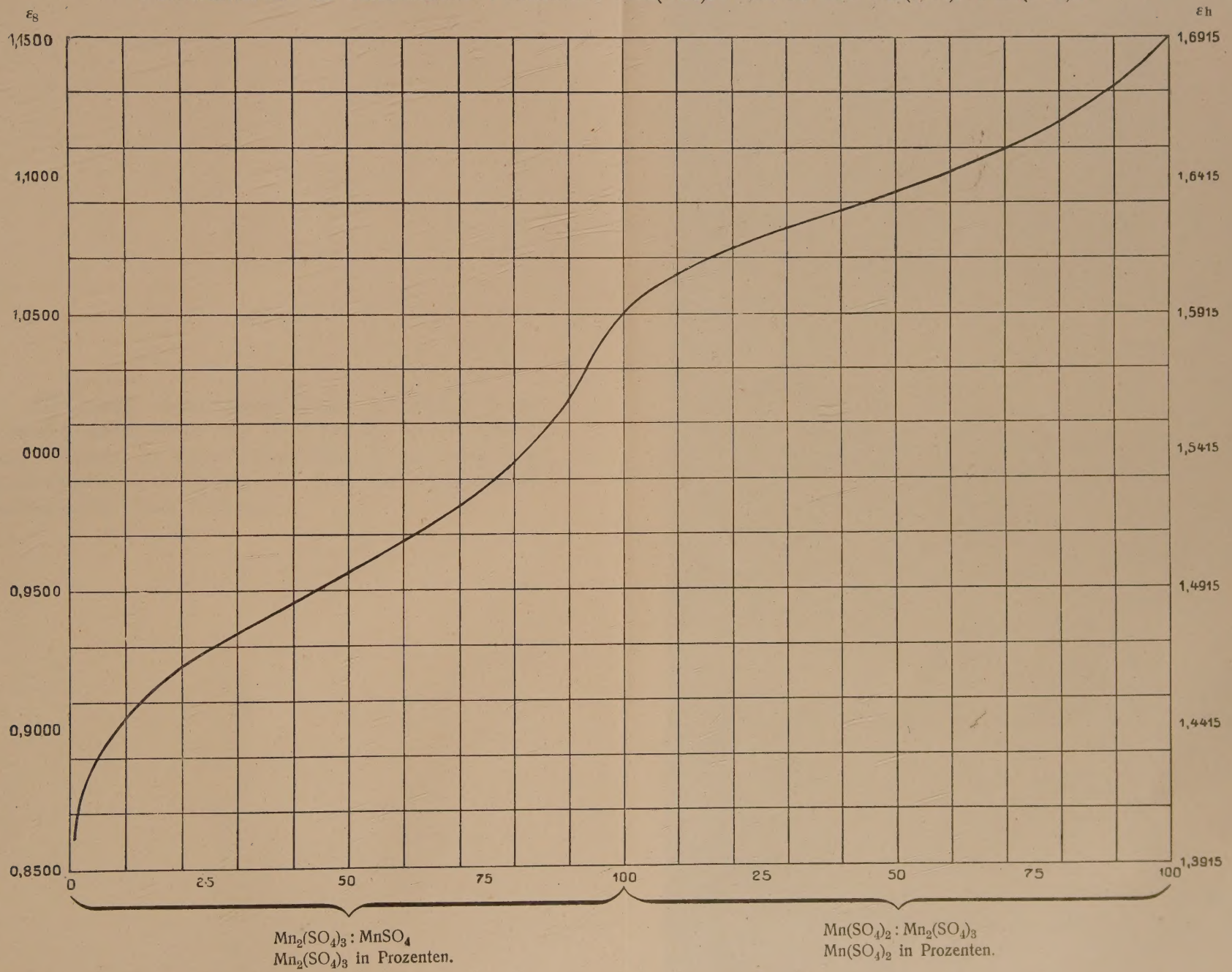
Sie enthielten:

	1. Lösung	2. Lösung
anfänglich	100% $Mn(SO_4)_2$	100% $Mn(SO_4)_2$
nach 1 Tag	95,52% „	89,78% „
„ 2 Tagen	—	—
„ 3 „	—	—
„ 4 „	91,24% „	85,40% „
„ 5 „	—	—
„ 6 „	91,24% „	76,20% „

	3. Lösung	4. Lösung
anfänglich	100% $Mn(SO_4)_2$	100% $Mn(SO_4)_2$
nach 1 Tag	89,70% „	31,70% „
„ 2 Tagen	—	5,20% „
„ 3 „	—	95,00% $Mn_2(SO_4)_3$
„ 4 „	76,64% „	—
„ 5 „	—	82,50% „
„ 6 „	62,20% „	80,00% „

Aus diesen Versuchen geht hervor, daß alle angewandten Elektroden, ausgenommen glattes Platin, Mangandisulfatlösungen katalytisch zersetzen. Ganz besonders groß ist in dieser Hinsicht der Einfluß von Platinmoor, aber auch der von Braunstein ist deutlich. Mit sinkendem Oxydationswert nimmt die Zersetzungsgeschwindigkeit ab; hochprozentige Manganisulfatlösungen erleiden nur noch eine geringe Zersetzung unter der katalytischen Wirkung von Platinmoor. In niedrigprozentigen Manganisulfatlösungen ist der Einfluß sehr klein, so daß z. B. eine an Mangani- und Manganosulfat gesättigte Lösung in 8 molarer Schwefelsäure, in der 29% Manganisulfat vorhanden sind, ihren Oxydationswert beibehielt, trotzdem dauernd eine platinierte Elektrode in sie eingetaucht war. Die Abnahme des Gehaltes der 1. Lösung an Disulfat um 8,76% ist auf freiwillige Zersetzung der Lösung zurückzuführen.

Potentialkurven für verschiedene Verhältnisse $Mn_2(SO_4)_3 : MnSO_4$ und $Mn(SO_4)_2 : Mn_2(SO_4)_3$.



Am Schluß dieser Arbeit möchte ich meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. Tubandt für seine freundliche Anregung zu diesen Untersuchungen und seine stete liebenswürdige Unterstützung bei ihrer Ausführung meinen verbindlichsten Dank aussprechen.

Lebenslauf.

Am 9. März 1888 wurde ich, Bruno, Alfred Schumrick, evangelischer Konfession, zu Groß-Eicklingen (Hannover) als Sohn des Hilfsförsters Karl Schumrick und dessen Ehefrau Lina geb. Donat geboren. Meine erste Schulbildung genoß ich auf der Dorfschule zu Hanstedt (Hannover). Alsdann besuchte ich das Progymnasium zu Rathenow, wo mein Vater seit dem Jahre 1898 städtischer Oberförster ist. Ostern 1904 ging ich auf das Gymnasium zu Stendal, das ich Ostern 1907 mit dem Zeugnis der Reife verließ. Darnach habe ich mich an den Universitäten Marburg, Leipzig, Heidelberg und Halle dem Studium der Mathematik und Naturwissenschaften, insbesondere dem der Chemie gewidmet.

In Halle bestand ich im März 1910 das chemische Verbandsexamen, im Sommer 1911 eine Ergänzungsprüfung in physikalischer Chemie und Elektrochemie und am 22. Mai 1912 das Rigorosum.

Im Laufe meines Studiums habe ich an den Vorlesungen und Uebungen folgender Herren Professoren teilgenommen:

In Marburg: Hensel, Dalwigk, Richarz, Feussner, Schulze, Zincke, Disse, Schücking, Sieveking, Mankopff, Kayser, Schwantke.

In Leipzig: Hausdorff, Liebmann, Wiener, Hantzsch.

In Heidelberg: Lenard, Rosenbusch, Thode, Koch.

In Halle: Vorländer, Tubandt, Schmidt, Dorn, Luedecke, Scupin, Boeke, Uphues, Menzer, Krueger, Goldschmidt, Fries, Haecker, Bruel.

Ihnen allen bin ich für die Förderung meines Studiums zu großem Dank verpflichtet.